

2 Постановление Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь 08.11.2007 № 85 в редакции постановления Министерства природных ресурсов и охраны окружающей среды Республики Беларусь 30.06.2009 г. №48. Классификатор отходов, образующихся в Республике Беларусь.

3 База данных РУП “БелНИЦ “Экология” Образование, использование и удаление отходов на предприятиях за 2009 г.

4 База данных РУП “БелНИЦ “Экология” Образование, использование и удаление отходов на предприятиях за 2010 г.

УДК 504.064.47:621.357.7

В.Н. Марцуль, доц., канд. техн. наук;

А.В. Лихачева, доц., канд. техн. наук;

Л.А. Шибека, доц., канд. хим. наук;

О.С. Залыгина, доц., канд. техн. наук;

В.И. Романовский, ассист., канд. техн. наук (БГТУ, г. Минск)

СОСТАВ ГАЛЬВАНОШЛАМОВ И ОСАДКОВ ОЧИСТНЫХ СООРУЖЕНИЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

В Беларуси широко развита металлообрабатывающая, радиотехническая, машино- и приборостроительная отрасли промышленности, неотъемлемой частью которых является гальваническое производство.

Технологические процессы гальванических производств используют воду для приготовления рабочих растворов электролитов, промывки деталей и т.д. Как следствие на предприятиях образуются значительные объемы жидких отходов, таких как: сточные промывные воды, отработанные технологические растворы (электролиты нанесения покрытий, растворы снятия покрытий, щелочные и кислые травильные растворы и др).

Промывные сточные воды характеризуются невысокой концентрацией ионов металлов (до 1 г/л) и значительными объемами. Образующиеся сточные воды чаще всего поступают на локальные очистные сооружения предприятий, а затем сбрасываются в водоотводящие сети населенных пунктов.

Отработанные растворы электролитов содержат значительное количество ионов тяжелых металлов (до 200 г/л) и характеризуются небольшим расходом (до 1,5 м³), определяемым объемом гальванических ванн. Они подразделяются на группы в зависимости от преобладающего в них компонента: железо-, хром-, никель-, кадмий-, олово-, свинец-, медь-, цинксодержащие электролиты и растворы. Замена отработанных растворов электролитов происходит 1-4 раза в год.

Характерной чертой сточных вод гальванических производств является низкое значение рН и высокая концентрация ионов металлов.

Очистка сточных вод производится путем химического осаждения, гальванокоагуляцией, ионным обменом, адсорбцией и другими методами, позволяющими снизить содержание ионов тяжелых металлов до установленных нормативов.

Суть реагентного метода очистки сточных вод состоит в переводе ионов тяжелых цветных металлов (в рассматриваемых процессах это Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}) в малорастворимые и слабодиссоциированные соединения (гидроксиды или основные карбонаты) при нейтрализации сточных вод с помощью различных щелочных реагентов. Наиболее часто в качестве реагентов используют: гидроксид натрия, оксид кальция, гидроксид кальция, карбонат натрия, карбонат кальция, карбонат магния или смесь карбонатов магния и кальция (доломит).

Модификацией реагентного метода очистки сточных вод от ионов тяжелых металлов является ферритный метод, который в последнее время находит широкое практическое применение и заключается в обработке сточных вод гидратом сульфата железа (II) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. В результате этого образуются ферриты меди, цинка, никеля, кадмия и других металлов.

Использование реагентного метода очистки привело к возникновению значительных по объему и разнообразных по составу осадков сточных вод. Осадок, образующийся в результате реагентной очистки, представляет собой смесь труднорастворимых гидроксидов, карбонатов, изредка сульфидов тяжелых цветных металлов, соединения кальция и магния, а также железистых соединений. Состав осадка непостоянен и зависит от применяемых в гальваническом цехе технологических растворов и используемых на очистных сооружениях химических реагентов.

В составе осадка, образующегося в результате гальванокоагуляционной очистки, присутствует магнетит Fe_3O_4 , лепидокрокит $\gamma\text{-FeOOH}$, ферриты цветных металлов, пирротин Fe_{1-x}S , кремнезем SiO_2 , в небольших количествах Cu_2O , а также рентгеноаморфное вещество, образующееся за счет механического разрушения кокса в процессах гальванокоагуляции.

В результате электрофлотационной очистки сточных вод образуется пенный продукт – флотошлам. Флотошлам, образующийся на первой степени электрофлотационной очистки (безреагентный электрохимический модуль), представляет собой индивидуальные гидроксиды тяжелых цветных металлов или их смесь. В определенных ус-

ловиях возможно образование сложных соединений типа гидроксидов, гидроксисульфатов тяжелых цветных металлов. На второй ступени электрофлотационной очистки (модуль глубокой доочистки) образуется флотошлам, состоящий в основном из фосфатов тяжелых металлов. Флотошлам в отличие от шламов, образующихся после реагентного метода очистки стоков, обладает меньшей влажностью (92-95%) и лучшей в 4-5 раз фильтруемостью (4,6-4,8 кг/м²·ч) и практически не содержит кальциевого, магниевого и карбонатного балластов, что имеет значение при обезвреживании и переработке шлама. В отличие от железистых осадков, образующихся в процессе электро- и гальванокоагуляционной очистки сточных вод, флотошлам дополнительно не загрязнен железом – некоторое количество присутствующего во флотошламе железа объясняется наличием в гальваническом цехе операций травления черных металлов, а также содержанием железа в воде, применяемой для промывки.

Гальванические шламы образуются в результате неравномерного растворения анодов (шламливание анодов), при механической чистке анодов (характерно для процесса хромирования при использовании свинцовых анодов), в процессе электролиза на катодах и на дне ванны, а также при чистке ванн (очистка электролитов от нерастворенных и растворенных примесей). Очистку осуществляют фильтрацией электролита с предварительным переводом растворенных загрязнений в нерастворимые формы. Нерастворенные примеси представляют собой твердые механические частицы, попадающие в ванну из воздуха цеха (цеховая пыль, продукты коррозии цеховых механизмов и конструкций и т.п.), с обрабатываемыми деталями (окалина, грязь, жировые загрязнения), с анодов (анодный шлам) и при очистке электролитов активированным углем. Нерастворимые соединения, образующиеся при очистке электролитов от растворенных примесей (сульфатов, карбонатов, ионов железа, цинка, меди, кадмия, свинца, олова и никеля), представляют собой в основном сульфаты, карбонаты и гидроксиды тяжелых металлов.

Часто шлам из гальванических ванн смывают совместно с отработанным раствором электролита и подают на очистные сооружения предприятия для очистки.

В Республике Беларусь основная масса твердых отходов гальванического производства подлежит хранению на территории промышленных объектов. Лишь незначительная часть отходов находит применение в производстве строительных материалов.

В странах Западной Европы гальванические шламы, как правило, перерабатываются с выделением цветных металлов. Однако отсут-

ствии централизованных коллекторов, обособленность и рассредоточенность гальванических производств, разнообразие по составу гальванических отходов делает проблему разделения и получения отдельных металлов с высокой степенью чистоты из отходов гальванических производств трудно разрешимой.

Цель проводимых исследований – изучение состава отходов гальванических производств для их последующей классификации и выбора способа обращения.

Для изучения состава гальванических шламов и осадков сточных вод, были отобраны пробы отходов на предприятиях Республики Беларусь. Выбор предприятий осуществлялся с учетом технологических особенностей производства и количества образующегося шлама. Для исследований были отобраны образцы отходов, которые образуются в широко используемых типовых технологических схемах гальванического производства и системах очистки сточных вод на многотоннажных производствах металлообрабатывающей, машиностроительной и приборостроительной промышленности (в сводных таблицах результатов исследований предприятия, на которых производился отбор проб, пронумерованы).

Элементный состав шламов и осадков определяли методом рентгенофлюоресцентной энергодисперсионной спектроскопии на сканирующем электронном микроскопе JSM 5610 LV с системой химического анализа EDX JED 2201 JEOL (Япония).

Фазовый состав шламов и осадков определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенофазовый анализ (РФА) исследуемых образцов проводили на установке ДРОН-3 с ионизационной регистрацией рассеянных лучей (излучение CuK_α , FeK_α) и рентгеновском дифрактометре D8 Advance фирмы Bruker (Германия).

Для идентификации кристаллических фаз использовали американскую картотеку ASTM и компьютерную базу данных кристаллических фаз.

Элементный состав изучаемых отходов представлен в таблице 1.

Установлено, что элементный состав отходов гальванического производства характеризуется большим разнообразием. При этом отходы не только разных производств, но даже в пределах одного производства, отобранные в разных точках шламоотстойника, существенно различаются по химическому составу. Содержание черных и цветных металлов в отходах также существенно отличается. В составе отходов помимо тяжелых металлов присутствуют также углерод, кислород, фосфор, сера, калий и другие элементы.

Сравнение данных о количественном составе ряда руд цветных металлов и гальванических отходов предприятий машино- и приборостроительной отрасли (таблица 2) показывают, что шламы являются техногенными полиметаллическими рудами, залежи которых находятся в крупных промышленных центрах страны. В ряде случаев содержание металлов в отходах сравнимо с содержанием металлов в рудах. Например, в сульфидных полиметаллических рудах содержание цинка доходит до 8%, что близко к содержанию цинка в шламах машиностроительных предприятий.

Таблица 2 – Сравнительный анализ минеральных руд и состава отходов гальванического производства

Металл	Минерал	Содержание металлов в руде, % масс.	Содержание металлов в отходе, % мас.
Хром	Известно свыше 20 минералов хрома. Промышленное значение имеют только хромшпинелиды	Содержание Cr_2O_3 в минералах 2-67%. Промышленную значимость руда имеет при содержании в ней Cr_2O_3 не ниже 25-30%.	Предприятие 1 (осадок сточных вод) -19,94; Предприятие 9 (гальванишламы) -20,75
Медь	Сульфидные медные руды (выплавляется 80% меди)	1-6% Cu, 8-40% Fe, 9-46% S, 1-6% Zn, 5-55% SiO_2 , 2-12% Al_2O_3 , 0,3-4% CaO, 0,3-1,5 % MgO	Предприятие 4 (осадок сточных вод) -4,31; Предприятие 7 (осадок сточных вод) -74,52
Цинк	Полиметаллические руды	1-4 % Zn, а также Cu, Pb, Ag, Au, Cd, Bi.	Предприятия 1-8 (осадки сточных вод) – от 3,36 до 29,03
Никель	Сульфидные медно-никелевые руды	0,3-5,5 % Ni, до 2,5 % Cu, до 0,2 % Co и в небольших количествах металлы платиновой группы, а также Te, Se, Ag, Au	Предприятие 5 (осадок сточных вод) – 2,54; Предприятие 7 (осадок сточных вод) – 1,18
	Окисленные никелевые руды	1-7 % Ni, 0,15 % Co, медь или отсутствует, или находится в незначительных количествах	

Примечание – в таблице указаны величины содержания металлов в отходах по предприятиям, количество которых близко к их содержанию в руде

Руды, как известно, относятся к исчерпаемым и невозобновляемым сырьевым ресурсам Земли. При современных темпах добычи металлургических руд и существующего уровня повторного использования металлов уже в середине этого столетия может возникнуть недостаток

некоторых металлов. Поэтому на данном этапе особенно важны технологии переработки и использования отходов, в частности, гальваношламов, обеспечивающие повторное использование ценных металлов.

Отличие между природными рудами и гальваническими отходами заключается в высокой влажности отходов (в среднем 70-90%) и совместном присутствии в них соединений меди, никеля, цинка и хрома, что в природном сырье не встречается.

Результаты рентгенофазового анализа показали, что состав исследуемых отходов сильно различается и определяется видом технологического процесса и способом очистки сточных вод. В составе гальваношламов и осадков сточных вод присутствуют α - Fe_2O_3 , γ - Fe_3O_4 , CaCO_3 , SiO_2 , $2\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Cr_2O_3 , $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$, ZnCr_2O_4 и другие соединения, а также рентгеноаморфное вещество. Ряд отходов находятся в полностью аморфном состоянии.

Таким образом, многие виды отходов можно рассматривать как вторичное сырье, грамотное использование которого позволит не только окупить затраты на его сбор и переработку и снизить воздействие на компоненты окружающей среды, получить значительный экономический эффект. Для вовлечения отходов в производственный цикл необходимо создать условия для их отдельного сбора и подготовки к использованию.

ЛИТЕРАТУРА

1 Виноградов, С.С. Экологически безопасное гальваническое производство. /под ред. проф. В.Н. Кудрявцева.– М.: Глобус, 2002. – 352 с.

2 www.galvanicrus.ru/images/. /С.С. Виноградов. Экология гальванических производств

3 Смирнова В.М. Разработка технологии энергосберегающей и экологически безопасной комплексной утилизации медьсодержащих гальваношламов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата наук. - Нижний Новгород, 2000.